

(9)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-011898

(43)Date of publication of application : 21.01.1994

(51)Int.Cl. G03G 9/09

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 04-191288

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.06.1992

(72)Inventor : KASUYA TAKASHIGE  
NAKAMURA TATSUYA  
CHIBA TATSUHIKO  
KANBAYASHI MAKOTO  
INABA KOJI(54) FULL COLOR TONER KIT AND ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING  
COLOR TONER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a full color toner kit capable of providing a full color image excellent in color reproducibility even in any environment and to provide an electrostatic charge image developing color toner capable of fixing at a low temp., excellent in releasing property and exhibiting stable and high developing property.

CONSTITUTION: The full color toner kit is  $\leq 0.5\text{eV}$  in the difference of work function of each of at least Magenta toner, cyan toner, yellow toner and black toner. The activation energy ( $\Delta E$ ) of fluidity of a binder resin component is 30-45kcal/mol, a low m.p. wax having 50-110° C melting point (m.p.) and 40-60cal/g heat of melting ( $\Delta H$ ) is contained by 5-50wt.% as the releasing agent and the content of an organic solvent and/or polymerizable monomer is  $\leq 1000\text{ppm}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2954786

[Date of registration] 16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office







split 10ml/13s

カラム : ULBON HR-1 50m×0.25mm

昇温 : 50℃ 5min. hold

↓ 10℃/min.

↓ 100℃

↓ 20℃/min.

200℃ hold

試料量 : 2μl

標示物質 : トルエン

【0036】本発明の第一の発明のフルカトナーキ  
ットに用いられるトナーを製造する際には、各種の特性付  
与を目的として添加される添加剤は、トナーに添加した  
時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均粒径の1/  
10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒  
径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察によ  
り求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目  
的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが  
用いられる。

【0038】本発明に用いられる離型剤である低融点ワ  
ックスの種類の一つは、炭酸法 (JIS K2531)  
による軟化点が50~110℃であり、好ましくは60  
~90℃を有するものが望ましい。110℃を超える  
と、低融点ワックスの目的を達し難くなり、多量に使用した場  
合には造粒が困難となる。又、50℃未満ではトナー中  
に保持することが困難になり、トナーのバインダー樹脂  
あるいは定着ローラーに凝布されている離型剤等と混和  
し易くなり、粘着も低くなり過ぎて逆に離型性が低下す  
るので好ましくない。上記の様な低融点ワックスの含有  
量としては、5wt%以上で定着性への効果があらわれ  
使用量の増加に伴って性能の向上が見られるが、50wt  
t%以上ではトナー中の着色剤の分散不均一、造粒の不  
安定化、表面への析出等の弊害が顕著となり、5wt%の  
5~50wt%、好ましくは10~40wt%とするのが  
望ましい。又、本発明のトナーを製造する上では、水  
中に乳化したりせず、且つトナー内部深く存在させる為  
には、ワックスの種類としてはなるべく無揮発性である  
ことが望ましい。

【0039】又、本発明の第二の発明である静電荷現像  
用カラトナーを主として特許づける低融点ワックスの  
特徴は、融解熱量が40~60cal/gであることに  
ある。本発明者らは、下記に詳述するトナーのバインダ  
ー樹脂成分の流動性の活性化エネルギーが30~45kcal/  
molである樹脂に対し、離型剤である低融点ワ  
ックスの融解熱量を40~60cal/gの範囲とする  
ことにより、離型剤の効果をより顕著にさせることが出来る  
ことを見出し、本発明を完成した。ここで活動の活性化  
エネルギーとは、下記のAndradeの粘度式から導  
き出される活性化エネルギーである。具体的には、下記  
の式で示される。

【0040】  
【0041】

【0042】

【0043】

【0044】

【0045】

【0046】

【0047】

【0048】

【0049】

【0050】

い、従来の融解重合法において公知である、各種の重  
合半量体消費促進手段を使用することも出来る。

【0032】例えば、本発明のフルカトナーキ  
ットに用いられる融解重合トナーの製造方法において採用さ  
れる重合半量体消費促進手段としては、重合転化率が9  
5%以上に達した時点で20~60℃昇温し、更に、  
粘度の低下及び融重合の開始による重合半量体の消費  
促進がある。この時、高温で分解する重合開始剤を重合  
体系に添加させておけば、より効果的に重合半量体の  
消費が行われる。更に、還流を止め、あるいは減圧し  
て未反応の重合半量体及び/又は有機溶媒を一部溜去し  
て、残留量を1,000ppm以下とすることが生成ト  
ナーの腐敗防止の点で好ましい。又、水中に保持する代  
わりに、例えば、水蒸気を40~50℃にまで冷却しな  
がら、水で蒸留されたトナー粒子を通過後の水蒸気が湧  
すことによって水中に保持したのと同等の効果を奏しつ  
つ、残留量を1,000ppm以下とするも出来る。こ  
の他、重合添加剤を上げて重合半量体を消費する方法  
としては、トナーの溶剤となる有機溶媒を重合体系に入  
れる、又は、可塑剤をトナーの前プロセスに添加して  
粘度を低下させる方法がある。

【0033】未反応の重合半量体及び/又は有機溶媒  
を除去する方法としては、トナーバインダー樹脂は溶解  
しないが、重合半量体及び/又は有機溶媒成分を溶解  
する高沸点の有機溶媒で洗浄する方法や、酸やアルカ  
リで洗浄する方法、発泡剤や重合体を溶解しない溶媒成  
分を重合体系に入れ、得られるトナーを多量化すること  
により内部の重合半量体及び/又は有機溶媒成分の揮  
発面積をふやす方法等がある。しかし、トナー構成成分  
の抽出、その溶媒の残留性等の問題があり溶媒の選択が  
難しいので、減圧下で重合半量体及び/又は有機溶媒  
成分を蒸発させる方法が最も好ましい。以上の様に  
して最終的には少量の重合半量体及び/又は有機溶媒成分  
の量を少なくとも1000ppm以下、定置時に発生す  
る重合半量体及びその反応熱、酸いは溶剤による臭  
臭を感じにくくする為には、より望ましくは100ppm  
以下とする。

【0034】重合転化率は、懸濁液1gに重合系主剤を  
添加し、これをTHF4mlに溶解したのを用い、ガ  
スクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標準法によ  
り測定した。又、残留重合半量体及び残留有機溶媒量  
の定量は、トナー0.2gをTHF4mlに溶解したの  
を、ガスクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標  
準法により測定した。

【0035】

【0036】

【0037】

【0038】

【0039】

【0040】

【0041】

【0042】

【0043】

【0044】

【0045】

【0046】

【0047】

【0048】

いるので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、流  
動も容易でトナーに悪影響を与え難いので好ましく使用  
することが出来る。こうした無機分散剤の例としては、  
燐酸カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸アルミニウ  
ム、燐酸亜鉛等の燐酸多価金属塩、燐酸カルシウム、燐  
酸バリウム等の燐酸塩、メタ燐酸カルシウム、燐酸カル  
シウム、燐酸バリウム等の無機塩、水酸化、アルミニウム  
の無機酸化物が挙げられる。

【0039】これらの無機分散剤は、重合半量体10  
0重量部に対して、0.2~20重量部を単位で使用する  
のが好ましい。又、無機分散剤を使用すると超微粒子を  
発生し難いもののトナーの微細化は必ず困難となる為、  
この場合には0.001~0.1重量部の界面活性剤を  
併用してもよい。この際に使用される界面活性剤として  
は、例えば、ドデシルベンゼン燐酸トリウム、テトラ  
デシル燐酸トリウム、ペンタデシル燐酸トリウム、  
オクタデシル燐酸トリウム、オレイン燐酸トリウム、ラク  
リル燐酸トリウム、ステアリン燐酸トリウム、ステアリ  
ン燐酸トリウム等が挙げられる。

【0040】これらの無機分散剤を用いる場合には、市販  
のものそのまま使用してもよいが、より細かい粒子を  
得る為、水系媒体中に無機分散剤粒子を生成させて  
用いることも出来る。例えば、燐酸カルシウムの場合、高  
速攪拌下、燐酸トリウム水溶液と燐酸カルシウム水溶  
液とを混合して、不溶性の燐酸カルシウムを生成させ  
ることが出来る。より均一で細かい分散が可能となる。こ  
の際、同時に水溶性の燐酸トリウム塩が生成するが、  
水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合半量体の水  
への溶解が抑制されて微細化による超微粒子トナーが容  
易に生じ難くなるので、より好都合である。しかし、重合分  
散時に残留している重合半量体を除去する時には、反  
応で析出したほうがよい。尚、無機分散剤は、重合終了  
後に、除けるにはアルカリで溶解しては完全に除去し  
ることが出来る。

【0041】又、重合工程においては、重合温度は40  
℃以上、一般には50~90℃の温度に設定して重合を  
行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられ  
るべき離型剤やワックスの量が相分離により析出して、内  
包化により完全となる。残存する重合半量体量を消費す  
る為には、重合反応時間ならば、反応温度を90~150  
℃まで上げることは可能である。上記の条件下では、重  
合転化率90%まではほぼ直線的に転化率は上がるが、  
トナーが固形化する重合転化率90%以上では重合量の  
上昇が鈍り、重合転化率95%以上では非常に遅くな  
る。従って、そのまま重合反応を進めて、残留重合半量  
体量を1,000ppm以下となるよう操作してもよ  
い。

G. C. 条件  
測定装置 : 島津GC-15A (キヤリトリ付)  
キヤリ : N<sub>2</sub> : 2Kg/cm<sup>2</sup> 50ml/min.

【0042】

【0043】

【0044】

【0045】

【0046】

【0047】

【0048】

【0049】

【0050】

【0051】

$$\Delta E = 230R \frac{d \log \alpha}{d \left( \frac{1}{T} \right)}$$

ここでΔE：流動の活性化エネルギー

R：気体定数

T：温度

αT：移動係数

である。

【0041】αTは、動的粘弾性測定の際、時間温度換算則に従って、マスターカーブを作成することによって得られる移動係数である。即ち、流動の活性化エネルギーΔEは、 $\log \alpha T$ の1/Tに対するプロット（アレニウスプロット）の勾配より算出することが出来る。流動の活性化エネルギーが30Kcal/mol未満の場合には、耐オセセット性が劣化し、45Kcal/mol以上を越えると低温定着性に劣るものとなる。更に、糊型剤の溶解率が40～60cal/gの範囲とすることにより、糊型効果がより発揮される。

【0042】又、動的粘弾性の測定は、岩本製作所IR-200型を用い、パラレルプレートを使用し、100～180℃の温度範囲で周波数分散を測定し、時間-温度換算則に基づき、マスターカーブを作成することにより、移動係数を求めた（この際基準温度を160℃とした）。

【0043】本発明の第二の発明である静電荷現像用カ

ラートナーを製造する際に使用される重合性単量体、着色剤、荷電制御剤等については、本発明の第一の発明のものからラートナーキットに使用されるものと同様のもので好ましく使用される。又、重合の際に使用される重合開始剤、分散安定剤、架橋剤等も本発明の第一の発明のものからラートナーキットに使用されるものと同様のもので好ましく用いられ、重合方法及び重合条件も第一の発明のものからラートナーキットを製造する場合と同様である。

【0044】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、部数はすべて重量部である。実施例1～実施例3及び比較例1～比較例3は、本発明の第一の発明のフルカラートナーキットに属するものであり、実施例4～実施例6及び比較例4～比較例7は、本発明の第二の発明の静電荷現像用トナーに属するものである。

【0045】実施例1～実施例3及び比較例1～比較例3 表1に、実施例1～3及び比較例1～3で使用したバインダー樹脂、低融点ワックス、外添剤の種類、製造方法及び残留したモノマー量と、得られたフルカラートナー4色の仕上がり量を示す。

【0046】

【表1】

17	トナー用 結着樹脂	低融点ワックス の種類	ワックス 添加量 (部)	外添剤	製造法	残モノ量 (ppm)	4色の仕 り率 (%)
実施例 1	ポリエチレン	PE	2	シリカ (シラン化処理)	粉砕	200	0.33
実施例 2	St-BA St-MA-MMA	ポリブタジエン	25	シリカ (シラン化処理)	懸濁 重合法	120	0.15
実施例 3	St-2BHA	ポリブタジエン	20	シリカ/TiO <sub>2</sub>	懸濁 重合法	400	0.12
比較例 1	ポリエチレン	PE	3	アルミナ	粉砕	450	0.53
比較例 2	St-BA (DVB)	PE	4	-	粉砕	130	0.64
比較例 3	St-2BHA St-MA	ポリブタジエン	15	シリカ (シラン化処理)	懸濁 重合法	1020	0.58

【0047】評価1

実施例1～実施例3及び比較例1～比較例3で得られたフルカラートナーキットを用い、CLC500（キヤノン製）改進黨機を使用し、画出し試験を行った。得られた

30 評価結果を表2に示す。

【0048】  
【表2】

	4色現像安定性	4色環境安定	放電安定性	定着性
実施例1	○	○△	○	△
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
比較例1	△×	×	○	△
比較例2	×	×	○	△
比較例3	△×	△×	×	○

【0049】但し、各色トナー中の着色剤としては以下 \* 法トナーは、以下に述べる実施例2のトナーの製造例の原料を使用した。

・マゼンタトナー：ローダミンアレンキ  
・シアントナー：フタロシアニンブルー  
・イエロートナー：ベンジジンイエロー  
・ブラックトナー：カーボンブラック  
【0050】又、本発明の実施例及び比較例の懸濁重合 \*  
系媒体を得た。

・スチレン 170g  
・n-BA 30g  
・St-MA-MMA樹脂 (Mw=3万) 3g  
・パラフィンワックス (mp 70℃, ΔH 47 cal/g) 50g  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸クロム化合物 5g  
・フタロシアニンブルー 10g

上記処方方を60℃に加温し、エバロマイルダナー（庄原製作所製）を用いて均一に分散溶解した。これに重合開始剤10g（パーオキシサイト系）を添加し、重合性単量体系を調製した。  
【0051】前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃でN<sub>2</sub>雰囲気下において、TKホモキヤナーにて10,000rpmで20分間撹拌し、トナー粒子サイズの懸濁液を造粒した。その後、バドル撹拌翼で撹拌しつつ、60℃で0.5時間反させた。この時点ででの重合転化率は65%であった。その後、水蒸気の環流を止めて、液温を80℃とし、更に10時間撹拌続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗及び乾燥して、重量平均値=8.2μmの懸濁重合トナーを得た。このトナーを45℃、50mmHgの減圧下で、12時間脱気処理を行った。この時点ででの残留している重合性単量体量は150ppmであった。

【0053】実施例4～実施例6及び比較例4～比較例7  
次に、本発明の第二の発明である静電荷像現像用カラートナーの実施例及び比較例に基づき本発明の第二の発明を更に具体的に説明する。本発明の第一の発明で用いたと同様のバインダー樹脂、低融点ワックス及び外添剤を使用し、本発明の第二の発明のカラートナーを調製した。実施例及び比較例のトナーを製造する際の懸濁重合法について、以下に説明する。

【0054】トナー製造例  
【0052】得られたトナー100重量部に対して、Bイオン交換水710gに0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450gを投入し、60℃に加温した後、1.0M-Ca

Cl<sub>2</sub> 67gを徐々に添加してCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水 \* 系媒体を得た。

・スチレン 170g  
・n-BA 30g  
・St-MA-MMA樹脂 (Mw=3万) 3g  
・St-BA 樹脂 (Mw=7万) 2g  
・パラフィンワックス (mp 70℃, ΔH 47 cal/g) 25g  
・ジ-tert-ブチルサルチル酸クロム化合物 5g  
・C. I. ピグメントブルー15:3 10g

上記処方方を60℃に加温し、エバロマイルダナー（庄原製作所製）を用いて均一に分散溶解した。これに重合開始剤10g（パーオキシサイト系）を添加し、重合性単量体系を調製した。

【0055】前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃でN<sub>2</sub>雰囲気下において、TKホモキヤナーにて10,000rpmで20分間撹拌し、トナー粒子サイズの懸濁液を造粒した。その後、バドル撹拌翼で撹拌しつつ、60℃で0.5時間反させた。この時点ででの重合転化率は65%であった。その後、水蒸気の環流を止めて、液温を80℃とし、更に10時間撹拌続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、濾過、水洗及び乾燥して、重量平均値=8.2μmの懸濁重合トナーを得た。このトナーを45℃、50mmHgの減圧下で、12時間脱気処理を行った。この時点ででの残留している重合性単量体量は150ppmであった。

【0056】又、得られたトナーより、バインダー成分を抽出し、粘弾性の測定を行った。この結果、バインダー成分の流動の活性化エネルギーは37Kcal/mo

	バインダー流動の活性化エネルギー (kcal/mol)	ワックス溶解熱 (ΔH) (cal/g)	ワックス融点 (mp) (°C)	ワックス添加量 (重量部)
実施例4	37	47	70	25
実施例5	40	52	75	30
実施例6	35	43	60	15
比較例4	27	47	70	25
比較例5	60	47	70	25
比較例6	37	30	70	25
比較例7	37	65	70	25

【表3】

ワックス添加量を表3に示した。



【0060】 詳細

次に、実施例4～実施例6及び比較例4～比較例7で得られた夫々の現象の現像剤を用いて市販のカラー複写機（LC-500 キヤノン製）改進黨を用いて面出し試験を行った。現像剤は、23℃/65%の湿度下で現像コントラスト3.20Vとした。LC-500の改進黨で現像処理させただけの上記基板の未定着画像を外部定機（定着ローラーはフッ素系ソフトローラーとし、加圧ローラーはシリコン系ローラーとしたもの（オイル塗付機構なし））にて定着した。定着スピードは2.0m\*10

\*m/sec.とした。この結果得られた定着画像は、表4に示す様に実施例4～実施例6のトナーを用いた現像剤についてはオフセットすることもなく、定着性に優れた画像であった。又、これらの現像剤を35℃の高温の環境下に1か月間放置した後、面出し試験を行ったが、表4に示す様に実施例4～実施例6のトナーを用いた現像剤については初期と変わらず良好な画像が得られた。

【0061】

【表4】

	低温定着性	耐オフセット性
実施例 4	○	○
実施例 5	○	○
実施例 6	○	○
比較例 4	○	×
比較例 5	×	○
比較例 6	○	△
比較例 7	△	△

【0062】

【発明の効果】 以上説明した様に、本発明の第一の発明のフルカラーカートナーキットを使用すれば、いかなる環境においても、色再現性に優れたフルカラー画像が得られる。又、本発明の第一の発明のフルカラーカートナーキットを使用すれば、画像濃度が高く、細線再現性、ハイライト再現性の優れたフルカラー画像が得られる。又、本発明の第一の発明のフルカラーカートナーキットは、低温定着性、及び耐オフセット性に優れ、且つ環境安定性に優れたものである。以上説明した様に、本発明の第一の発明

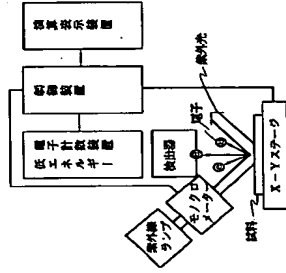
の静電荷現像剤用カラーカートナーは、低温で定着し、難型性に優れ定着時に定着器への難型剤の塗布を必要とせず、安定した高い現像性を示す。更に、本発明の第二の発明の静電荷現像剤用カラーカートナーは、低温点ワックスを多量に含有しているにもかかわらず、高温下に放置しても現像性が劣化することがない。

【図面の簡単な説明】

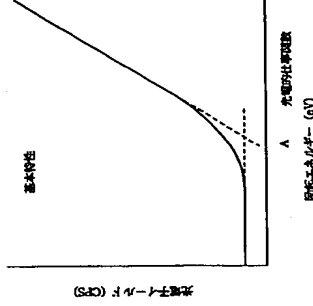
【図1】 仕事関数値の測定に使用されるAC-1Sの装置の構成図である。

【図2】 仕事関数値の基本特性を表す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

技術教示箇所

(5)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

G 0 3 G

9/08

3 8 4

(72)発明者 神林 誠

(72)発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内